### IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: Takaaki KUTSUNA, et al.

Serial No.: Not Yet Assigned

Filed: December 17, 2001

For: COMPOSITION FOR COATING HAVING A GAS BARRIER PROPERTY, COATING

AND COATED FILM HAVING A GAS BARRIER PROPERTY USED THE SAME

# **CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**

Commissioner for Patents Washington, D.C. 20231

December 17, 2001

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications are hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

> Japanese Appln. No. 2000-394205, filed December 26, 2000 Japanese Appln. No. 2001-104280, filed April 3, 2001 Japanese Appln. No. 2001-104281, filed April 3, 2001

In support of these claims, the requisite certified copies of said original foreign applications are filed herewith.

It is requested that the file of these applications be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copies.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

> Respectfully submitted, ARMSTRONG, WESTERMAN, HATTORI McLELAND & NAUGHTON, LLP

> > Donald W. Hanson Reg. No. 27,133

Atty. Docket No.: 011709 Suite 1000, 1725 K Street, N.W.

Washington, D.C. 20006 Tel: (202) 659-2930

Fax: (202) 887-0357

DWH/II

# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて #みいる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年12月26日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-394205

出 願 人
Applicant(s):

三菱瓦斯化学株式会社

2001年 8月17日

特 許 庁 長 官 Commissioner, Japan Patent Office





### 特2000-394205

【書類名】

特許願

【整理番号】

P2000-312

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

C09D163/00

【発明者】

【住所又は居所】

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株

式会社平塚研究所内

【氏名】

沓名 貴昭

【発明者】

【住所又は居所】

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株

式会社平塚研究所内

【氏名】

木原 秀太

【特許出願人】

【識別番号】

000004466

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代表者】

大平 晃

【電話番号】

03-3283-5121

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

025737

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

#### 【書類名】 明細書

【発明の名称】ガスバリア性塗料用組成物および塗料

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】エポキシ樹脂とアミン系硬化剤を塗膜形成成分とするガスバリア性塗料用組成物であって、該エポキシ樹脂がメタキシリレンジアミンのテトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂であり、該アミン系硬化剤がメタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミンと、該ポリアミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物との反応生成物であることを特徴とするガスバリア性塗料用組成物。

【請求項2】エポキシ樹脂とアミン系硬化剤を塗膜形成成分とするガスバリア性塗料用組成物であって、該エポキシ樹脂がメタキシリレンジアミンのテトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂であり、該アミン系硬化剤がメタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミンと、該ポリアミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物と、一価のカルボン酸および/またはその誘導体との反応生成物であることを特徴とするガスバリア性塗料用組成物。

【請求項3】アミン系硬化剤がメタキシリレンジアミンと、アクリル酸、メタクリル酸および/またはそれらの誘導体との反応生成物である請求項1に記載のガスバリア性塗料用組成物。

【請求項4】請求項1~3のいずれかに記載のガスバリア性塗料用組成物より 得られる塗料。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

#### 【発明の属する技術分野】

本発明はガスバリア性エポキシ樹脂塗料用組成物に関するものであり、防食、 美粧を目的とする塗料や、高いガスバリア性が要求される食品や医薬品などの包 装材料などの広い産業分野に利用される。

[0002]

#### 【従来の技術】

エポキシ樹脂は各種基材に対する接着性、耐熱性、耐薬品性、電気特性、機械特性など、他の樹脂に比較して多くの優れた特性を有するため、防食、美粧を目的とする塗料や、土木、建築用接着剤など広い産業分野で利用されている。一般に塗料分野で使用されるエポキシ樹脂組成物のガスバリア性は、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン系樹脂などと比較すれば良好であるが、ガスバリア材料に分類されるポリ塩化ビニリデンやポリビニルアルコールなどには及ばない。従って、エポキシ樹脂塗料を利用する場合には、腐食因子の透過抑制のために、塗膜の厚みを大きくする、他材料を重ねて被覆する、フィラーを併用するなど様々な工夫がなされている。

#### [0003]

一方、エポキシ樹脂を用いた塗料用組成物に関して、組成物中のアミン窒素含有率を高くすることにより酸素や二酸化炭素などに対するガスバリア性を向上させる方法が提案されている(特公平7-91367号および特公平7-91368号)。しかしながら、これらの塗料用組成物はそのガスバリア性が著しく高いものではなく、また高湿度条件下でのバリア性が高いものではないことからさらなる改良が望まれる。

# [0004]

また、特表平9-511537号では、ポリアミン中の活性アミン水素とポリエポキシド中のエポキシ基との比が少なくとも1.5:1であって、該ポリアミンが開始ポリアミンであって炭素原子の少なくとも50%が芳香族であるポリアミンの変性物である塗料用組成物を用いることにより、上記組成物よりさらにバリア性を向上させ、また高湿度条件下でのバリア性を向上させる方法が提案されている。しかしながら、上記の塗料用組成物は塗布後の反応生成物中に未反応の活性アミン水素を有するアミン基が多量に残存するため、防錆、防食目的で金属やコンクリート等への塗布を考えた場合に、接着性、耐熱性、耐薬品性、および電気特性などのエポキシ樹脂が本来有する優れた性能が発現しないという問題がある。

#### [0005]

### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、エポキシ樹脂とアミン系硬化剤を含む塗料用組成物であって、エポキシ樹脂が有する優れた性能に加え、高いガスバリア性を有する塗料用組成物、および該組成物により得られる塗料を提供することである。

[0006]

# 【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定のエポキシ樹脂とアミン系硬化剤を使用した塗料用組成物がエポキシ樹脂の優れた性能に加え、高いガスバリア性を有すること、該塗料用組成物から優れた塗料が得られることを見出し、本発明に至った。

すなわち本発明は、(1) エポキシ樹脂とアミン系硬化剤を塗膜形成成分とするガスバリア性塗料用組成物であって、該エポキシ樹脂がメタキシリレンジアミンのテトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂であり、該アミン系硬化剤がメタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミンと、該ポリアミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物との反応生成物であることを特徴とするガスバリア性塗料用組成物、(2) エポキシ樹脂とアミン系硬化剤を塗膜形成成分とするガスバリア性塗料用組成物であって、該エポキシ樹脂がメタキシリレンジアミンのテトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂であり、該アミン系硬化剤がメタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミンと、該ポリアミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物と、一価のカルボン酸および/またはその誘導体との反応生成物であることを特徴とするガスバリア性塗料用組成物、および(3)上記ガスバリア性塗料用組成物から得られる塗料、である。

[0007]

#### 【発明の実施の形態】

本発明におけるエポキシ樹脂は、メタキシリレンジアミンのテトラグリシジル アミン型エポキシ樹脂である。上記化合物はメタキシリレンジアミンに約4倍モ ルのエピクロロヒドリンを付加させたグリシジルアミンである。

[0008]

本発明におけるアミン系硬化剤としては、メタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミンと、該ポリアミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのカルボン酸部位を有する多官能性化合物との反応生成物が使用できる。

該ポリアミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物の適切な例には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、こはく酸、リンゴ酸、酒石酸、アジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸などのカルボン酸およびそれらの誘導体、例えばエステル、アミド、酸無水物、酸塩化物などが挙げられ、特にアクリル酸、メタクリル酸およびそれらの誘導体が好ましい。また、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、グリコール酸、安息香酸などの一価のカルボン酸およびそれらの誘導体、例えばエステル、アミド、酸無水物、酸塩化物などを上記多官能性化合物と併用して開始ポリアミンと反応させてもよい。

上記反応により導入されるアミド基部位は高い凝集力を有しており、アミン系 硬化剤中に高い割合でアミド基部位が存在することにより、より高い酸素バリア 性および金属やコンクリート、プラスチックなどの基材への良好な接着強度が得 られる。

## [0009]

本発明のアミン系硬化剤におけるメタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミンと、該ポリアミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのカルボン酸部位を有する多官能性化合物との反応における反応比は、ポリアミン成分に対する多官能性化合物のモル比が0.3~0.95の範囲が好ましい。0.3より少ない比率では、アミン系硬化剤中に十分な量のアミド基が生成せず、高いレベルのガスバリア性が発現しない。また、0.95より高い範囲ではエポキシ樹脂と反応するアミノ基の量が少なくなり、優れた塗膜性能が発現せず、さらに高粘度となるため塗装時の作業性も低下する。

# [0010]

本発明における、エポキシ樹脂とアミン系硬化剤を塗膜形成成分とするガスバ

リア性塗料用組成物の硬化反応は、その硬化反応物を得るのに十分な組成物の濃度および温度で実施されるが、これは開始材料の選択により変化し得る。すなわち、組成物の濃度は選択した材料の種類およびモル比などにより、溶剤を用いない場合から、ある種の適切な有機溶媒および/または水を用いて約5重量%程度の組成物濃度にする場合までの様々な状態をとり得る。同様に、硬化反応温度は室温から約140℃までの範囲で選択できる。適切な有機溶媒としては、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-プロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、1-メトキシー2-プロパノール、1-エトキシー2-プロパノール、1-プロパノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノールなどのアルコール類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒、トルエン、キシレン、酢酸エチルなどの非水溶性系溶媒などが挙げられるが、グリコールエーテル類、アルコール類などの水溶性系溶媒がより好ましい。

#### [0011]

本発明におけるガスバリア性塗料用組成物中のエポキシ樹脂とアミン系硬化剤の配合割合については、一般にエポキシ樹脂とアミン系硬化剤との反応によりエポキシ樹脂反応物を作製する場合の標準的な配合範囲であってよい。具体的には、エポキシ樹脂中のエポキシ基の数に対するアミン系硬化剤中の活性アミン水素数の比が0.5~1.5、好ましくは0.8~1.2の範囲である。

#### [0012]

本発明におけるガスバリア性塗料用組成物を金属やコンクリート、プラスチックなど一般的な基材に塗布する場合においては、各種基材の表面の湿潤を助けるために、本発明のガスバリア性塗料用組成物の中に、シリコンあるいはアクリル系化合物といった湿潤剤を添加しても良い。適切な湿潤剤としては、ビックケミー社から入手しうるBYK331、BYK333、BYK348、BYK381などがある。これらを添加する場合には、硬化反応物の全重量を基準として0.01重量%~2.0重量%の範囲が好ましい。

[0013]

本発明のガスバリア性塗料用組成物、または該組成物により得られる塗料は、防食、美粧などを目的として金属やコンクリートなど従来のエポキシ樹脂塗料が使用されている被塗材料に同様に塗布され得る。さらに、従来のエポキシ樹脂塗料ではそのガスバリア性の低さから適用されていなかった高ガスバリア性が要求される各種ガス透過性基材、例えば食品や医薬品などの包装材料用途に使用されているポリオレフィンやポリエステル、ポリアミドなどのプラスチックフィルム、あるいはプラスチック容器などへの塗布も可能となる。

[0014]

## 【実施例】

次に実施例により本発明を具体的に説明する。但し、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

尚、実施例に記載したアミン系硬化剤A~Fは以下の方法で調整した。

[0015]

#### アミン系硬化剤A

反応容器に1molのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流下60℃に昇温し、0.5molのアクリル酸メチルを1時間かけて滴下した。滴下終了後120℃で1時間攪拌し、さらに、生成するメタノールを留去しながら3時間で180℃まで昇温することによりアミン系硬化剤Aを得た。

[0016]

#### アミン系硬化剤B

反応容器に1molのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流下60℃に昇温し、0.67molのアクリル酸メチルを1時間かけて滴下した。滴下終了後120℃で1時間攪拌し、さらに、生成するメタノールを留去しながら3時間で180℃まで昇温した。100℃まで冷却し、固形分濃度が70重量%になるように所定量の1-メトキシ-2-プロパノール(MFG)を加え、アミン系硬化剤Bを得た。

[0017]

#### アミン系硬化剤C

反応容器に1molのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流下60℃に昇温 し、0.8molのアクリル酸メチルを1時間かけて滴下した。滴下終了後120℃で1時 間攪拌し、さらに、生成するメタノールを留去しながら3時間で180℃まで昇温した。100℃まで冷却し、固形分濃度が70重量%になるように所定量のMFGを加え、アミン系硬化剤Cを得た。

[0018]

#### アミン系硬化剤D

反応容器に1molのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流下120℃に昇温し、0.8molのメタクリル酸メチルを1時間かけて滴下した。滴下終了後150℃で1時間攪拌し、さらに、生成するメタノールを留去しながら3時間で180℃まで昇温した。100℃まで冷却し、固形分濃度が70重量%になるように所定量のMFGを加え、アミン系硬化剤Dを得た。

[0019]

#### アミン系硬化剤E

反応容器に1molのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流下120℃に昇温し、0.67molのアクリル酸メチルを1時間かけて滴下し、120℃で0.5時間攪拌した。さらに0.33molの酢酸を0.5時間かけて滴下し、1時間攪拌した。生成する水およびメタノールを留去しながら3時間で180℃まで昇温した。100℃まで冷却し、固形分濃度が70重量%になるように所定量のMFGを加え、アミン系硬化剤Eを得た。

[0020]

#### アミン系硬化剤F

反応容器に1molのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流下120℃に昇温し、0.50molのアクリル酸メチルを1時間かけて滴下し、120℃で0.5時間攪拌した。さらに0.17molのリンゴ酸を少量ずつ添加し、0.5時間攪拌した。生成する水およびメタノールを留去しながら3時間で180℃まで昇温した。100℃まで冷却し、固形分濃度が70重量%になるように所定量のMFGを加え、アミン系硬化剤Fを得た。

[0021]

また、塗膜の性能評価の方法は以下の通りである。

<酸素透過係数 (cc-mm/m<sup>2</sup>・day・atm) >

酸素透過率測定装置(モダンコントロール社製、OX-TRAN10/50A)を使用して、 コーティングを施したプラスチックフィルムの酸素透過率を23℃、相対湿度60% の条件下で測定し塗膜の酸素透過係数を以下の式を用いて計算した:

 $1/R_1 = 1/R_2 + DFT/P$ 

ここで、 R1 = コーテイングを施したプラスチックフィルムの酸素透過率  $(cc/m^2 \cdot day \cdot atm)$ 

R2 = 基材フィルムの酸素透過率 (cc/m<sup>2</sup>・day・atm)

DFT = 塗膜の厚み (mm)

P = 塗膜の酸素透過係数

以下に塗料溶液および基材の条件を示す。

基材: ポリエチレンテレフタレートフィルム (100 $\mu$ m) (東レ (株) 製;ルミラー)

塗装: バーコーターNo.24使用

塗料溶液の固形分濃度: 40%

〈水蒸気透過係数 (g-mm/m<sup>2</sup>·day) >

JISZ-0208に指定されている方法を用い、コーティングを施したプラスチックフィルムの水蒸気透過率を40℃、相対湿度90%の条件下で測定し、塗膜の水蒸気透過係数を酸素透過係数の場合と同様の計算式から計算した。

以下に塗料溶液および基材の条件を示す。

基材: ポリエチレンテレフタレートフィルム (100 μ m) (東レ(株) 製;ルミラー)

塗装: バーコーターNo.8使用

塗料溶液の固形分濃度: 40%

〈耐薬品性〉

該塗料を塗装した鋼板について、塗板の非塗装部分をパラフィンで被覆して蒸留水、メタノール、トルエン中に23℃で浸漬、または塩水噴霧を行い、一週間後の変化を観察し、薬液浸漬前後の塗膜外観を目視判定により4段階で評価した。

Ex:全く変化無し、G:初期外観をほぼ維持、F:わずかに変化、P:変化以下に塗料溶液および基材の条件を示す。

#### 特2000-394205

基材: 冷間圧延鋼板 (JIS G 3141、70×150×0.6mm)

サンディング(#240)処理し、キシレン洗浄後使用

塗装: 200 μ ドクターブレード使用

塗料溶液の固形分濃度: 75%

[0022]

#### 実施例1

アミン系硬化剤Aを33重量部およびN,N,N',N'-テトラグリシジルメタキシリレンジアミンを含有するエポキシ樹脂(三菱ガス化学(株)製; TETRAD-X)を50重量部含むMFG溶液を作製し、そこにアクリル系湿潤剤(ビック・ケミー社製;BYK381)を0.02重量部加え、よく攪拌することにより塗料溶液を調整した。この塗料溶液を各種基材に塗布し、60℃で1時間、続いて120℃で30分間硬化反応させることにより塗膜を作製した。得られた塗膜についてその各種性能を評価した。結果を表1、表2に示す。

[0023]

#### 実施例2

アミン系硬化剤Aの代わりにアミン系硬化剤Bを45重量部用いた以外は実施例 1と同様の方法で作製した。

[0024]

# 実施例3

アミン系硬化剤Aの代わりにアミン系硬化剤Cを57重量部用いた以外は実施例 1と同様の方法で作製した。

[0025]

#### 実施例4

アミン系硬化剤Aの代わりにメタキシリレンジアミンとメタクリル酸メチルのモル比が約2:1のメタキシリレンジアミンとメタクリル酸メチルとの反応生成物であるアミン系硬化剤(三菱ガス化学(株)製;ガスカミン340)を35重量部用いた以外は実施例1と同様の方法で作製した。

[0026]

#### 実施例5

アミン系硬化剤Aの代わりにアミン系硬化剤Dを61重量部用いた以外は実施例 1と同様の方法で作製した。

[0027]

# 実施例6

アミン系硬化剤Aの代わりにアミン系硬化剤Eを72重量部用いた以外は実施例 1と同様の方法で作製した。

[0028]

#### 実施例7

アミン系硬化剤Aの代わりにアミン系硬化剤Fを50重量部用いた以外は実施例 1と同様の方法で作製した。

[0029]

#### 比較例1

アミン系硬化剤Aの代わりにメタキシリレンジアミンとエピクロルヒドリンのモル比が約2:1のメタキシリレンジアミンとエピクロルヒドリンとの付加体であるアミン系硬化剤(三菱ガス化学(株)製;ガスカミン328)を65重量部用いた以外は実施例1と同様の方法で作製した。

[0030]

#### 比較例2

アミン系硬化剤としてダイマー酸により変性された汎用のポリアミド変性ポリアミン(富士化成(株)製;トーマイド225-X)を30重量部、およびエポキシ樹脂としてビスフェノールA型のジグリシジルエーテルを含有するエポキシ樹脂(油化シェルエポキシ(株)製;エピコート828)を50重量部用いた以外は実施例1と同様の方法で作製した。

[0031]

【表1】

	酸素透過係数	水蒸気透過係数
	(cc-mm/m <sup>2</sup> · day · atm)	(g-mm/m² • day)
実施例1	0.028	0.6
実施例 2	0.020	0.6
実施例3	0.034	0.7
実施例4	0.040	0.6
実施例5	0.088	0.6
実施例6	0.025	0.5
実施例 7	0.015	0.6
比較例1	0.016 0.9	
比較例2	3.7	0.3

[0032]

# 【表2】

	蒸留水	塩水噴霧	メタノール	トルエン
実施例1	Ex	Ex	Ex	Ex
実施例2	Ex	Ex	G	Ex
実施例3	G	Ex	P	Ex
実施例4	Ex	Ex	Ex	Ex
実施例5	Ex	Ex	Ex	Ex
比較例1	Р	P	, P	Ex
比較例2	Ex	Ex	Ex	Ex

[0033]

# 【発明の効果】

本発明のガスバリア性塗料用組成物中には、高い凝集力を有するアミド基が高い 割合で含まれることから、エポキシ樹脂とアミン系硬化剤との反応によりエポキ シ樹脂反応物を作製する場合の標準的な配合範囲で高いガスバリア性の発現が可能となる。そのため、本発明のガスバリア性塗料用組成物を使用することにより、エポキシ樹脂が従来有する優れた性能に加え、高いガスバリア性を有する硬化塗膜が得られる。本発明のガスバリア性塗料用組成物、または該組成物により得られる塗料は、金属の防錆やコンクリートの防食などを目的として、金属やコンクリートなど従来のエポキシ樹脂塗料が使用されている被塗材料に同様に塗布され得るが、さらに従来のエポキシ樹脂塗料ではそのガスバリア性の低さから適用されていなかった高ガスバリア性が要求される各種ガス透過性基材、例えば食品や医薬品などの包装材料用途に使用されているポリオレフィンやポリエステル、ポリアミドなどのプラスチックフィルム、あるいはプラスチック容器などへの塗布も可能となる。

# 【書類名】 要約書

【要約】

【課題】エポキシ樹脂とアミン系硬化剤を含む塗料用組成物であって、エポキシ樹脂が有する優れた性能に加え、高いガスバリア性を有する塗料用組成物、および該組成物により得られる塗料を提供する。

【解決手段】メタキシリレンジアミンのテトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂と特定のアミン系硬化剤を塗膜形成成分とするガスバリア性塗料用組成物および塗料。

【選択図】 無

# 特2000-394205

# 認定・付加情報

特許出願の番号

特願2000-394205

受付番号

50001676594

書類名

特許願

担当官

第六担当上席

0095

作成日

平成12年12月27日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成12年12月26日

# 出願人履歴情報

識別番号

[000004466]

1. 変更年月日 1

1994年 7月26日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

氏 名

三菱瓦斯化学株式会社